

JO 2058573
FEB 1990

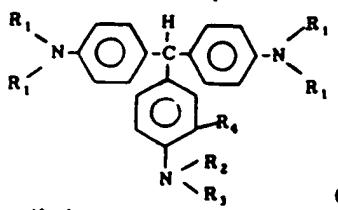
90-105498/14 E24 G06

HODO 24.08.88

*JO 2058-573-A

24.08.88-JP-208165 (27.02.90) C09b-11 G03c-01/67 G03f-07/04
 Leuco tri:aryl:methane cpd. - prep'd. by reacting benzaldehyde deriv. and di:(m)ethyl aniline in isopropyl alcohol in presence of sulphuric acid and urea
 CPO-046675

A leuco triarylmethane cpd. is of formula (I):



R₁ = methyl or ethyl, when R₁ = methyl, each R₂₋₃ = 4-8 C alkyl or alkoxyalkyl, when R₁ = ethyl, each R₂₋₃ = methyl, 3-8 C alkyl or alkoxyalkyl and R₄ = H or methyl.

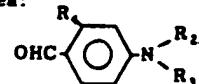
USE/ADVANTAGE

The cpds. are useful as dye precursors for print-out compsns. with excellent colouring power and high contrast for photoresists and photosensitive lithographic plates.

E(10-81A2, 10-81A3, 26-8) G(5-A1, 6-05, 6-F5)

PREPARATION

(I) Is prep'd. by reaction of a benzaldehyde deriv. of formula (II) and dimethyl- or diethylaniline in isopropyl alcohol for several hours at 60-100°C. in the presence of H₂SO₄ and urea:



EXAMPLE

To 23.4 g. isopropyl alcohol, are added 1.3 g. urea, 21.3 g. dimethylaniline and 18.7 g. p-N,N-dibutylamino-benzaldehyde and then 9 g. 95% H₂SO₄ added dropwise; the mixt. is reacted for 30 hours at 90°C. and poured into 300 ml. water; the pH of the obt'd. soln. is adjusted to 8-9 with 20% NaOH aq. soln. The soln. is extracted with 80 ml. toluene, the toluene soln. is steam distilled and the resultant product is recrystallised from 300 ml. ethanol to give 21.5 g. bis(4-diethylanaminophenyl)-4-N,N-dibutylaminophenylmethane with a m.pt. of 71-74°C. and a lambda max. of 608.7 nm. as determined with a photosensitive soln. of the cpd., by applying the soln. on a film and letting the film develop colour by exposure to a light in vacuo. (4pp W169PADwgNo0/0). J02058573-A

© 1990 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
 US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
 Suite 303, McLean, VA22101, USA
 Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-58573

⑬ Int.CI.:

C 09 B 11/00
11/14
G 03 C 1/675
G 03 F 7/004

識別記号

G
507

府内整理番号

8217-4H
8910-2H
7267-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)2月27日

審査請求 未請求 求求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ロイコトリアリールメタン化合物

⑯ 特願 昭63-208165

⑰ 出願 昭63(1988)8月24日

⑮ 発明者 東水秀行 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所内⑮ 発明者 小椋一興 東京都北区王子6丁目2番30号 保土谷化学工業株式会社
中央研究所内

⑮ 出願人 保土谷化学工業株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目4番2号

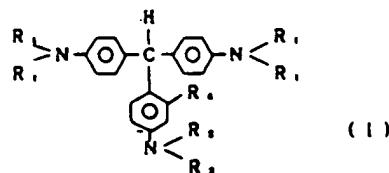
明細書

1. 発明の名称

ロイコトリアリールメタン化合物

2. 特許請求の範囲

一般式 (1)



(式中、R₁はメチル基又はエチル基を表し、R₂はメチル基のときR₂、R₃は炭素数4～8のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、R₄がエチル基のときR₂、R₃はメチル基又は炭素数3～8のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、R₅は水素原子又はメチル基を表す。)で表されるロイコトリアリールメタン化合物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はフォトレジスト、感光性平板印刷版等で利用されている焼き出し性組成物に用いられる色素樹脂体として有用なロイコトリアリールメタン化合物に関するものである。

(従来技術及び問題点)

露光により変色し露光部と未露光部を可視的に区別可能な焼き出し性組成物はフォトレジスト、感光性平板印刷版等において、露光パターンの検査、重ね焼きの防止、フォトマスクの位置確認等に有用である。

この焼き出し性組成物として有効なものは

(1)有機ヨリハロゲン化合物と各種ロイコ染料
(2)光酸化剤と各種ロイコ染料

等の組合せである。

このうちロイコ染料としては一般的にロイコトリアリールメタン化合物が用いられ、ロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン等が代表的な化合物である。しかし、これらの化合物はアルキル基としてメチル基しか有していないため焼き出し性組成物中に用いられるポリマー

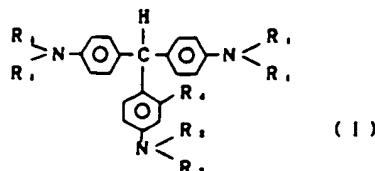
バインダーとの相容性に問題があり、コントラストが不十分、高濃度化に対応できない等の問題を有している。

(問題を解決する為の手段)

本発明者らはこのような問題を解決すべく説明研究を行った結果、上記の問題点を解決しうる新規なロイコトリアリールメタン化合物を見出した。

すなわち本発明は

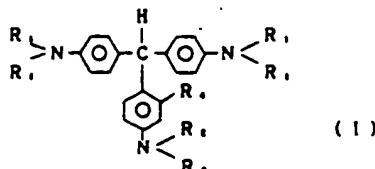
一般式 (I) で表される新規なロイコトリアリールメタン化合物である。



(式中、R₁ はメチル基又はエチル基を表し、R₂ がメチル基のとき R₃、R₄ は炭素数 4～8 のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、R₂ がエチル基のとき R₃、R₄ はメチル基又は炭素

いることができる。

次に本発明の一般式 (I) で表されるロイコトリアリールメタン化合物の代表例を表記する。



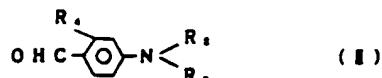
化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
2	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
3	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
4	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	CH ₃
5	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	H
6	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	CH ₃
8	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H

このようにして得られた本発明のロイコトリア

致 3～8 のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表し、R₁ は水素原子又はメチル基を表す。)

本発明の一般式 (I) で表される新規なロイコトリアリールメタン化合物は次の方法で製造される。

一般式 (II) で表されるベンズアルデヒド誘導体と



(式中、R₁、R₂、R₃ は前記定義と同じである。)

ジメチルアニリンまたはジエチルアニリンと硫酸、尿素の存在下、イソアプロピルアルコール中で 60～100℃ で数時間反応させる。反応後混合物を水中に加え、水酸化ナトリウムで中和し粗製物を得る。エタノールより再結晶すると白色のロイコトリアリールメタン化合物が得られる。

本発明に用いられる総合剤としては硫酸の他に塩酸、リン酸、塩化亜鉛、オキシ塩化リン等を用

リールメタン化合物をカラーフォーマーとして含有する焼き出し性組成物は発色性、コントラストとともに優れたものであった。

次に本発明を実施例により説明する。

実施例 1

ビス (4-ジメチルアミノフェニル) -4-N, N-ジブチルアミノベンズアルデヒド 1.87 g を加えた後、9.5% 硫酸 9 g を徐々に滴下する。90℃ で 30 時間反応した後、水 300 ml 中に加え 20% 水酸化ナトリウム 30.0 g で pH 8～9 に中和した。トルエン 80 ml で抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール 300 ml より再結晶しビス (4-ジメチルアミノフェニル) -4-N, N-ジブチルアミノベンズアルデヒド 2.15 g を得た。

融点 71～74℃

$\lambda_{\text{max}} = 606.7 \text{ nm}$

(λ_{max} は使用例で示した感光液をマイラーフィルム上に塗布し真空焼拂で露光発色させたものの吸光度を測定した。)

実施例 2

ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4-N,N-ジヘキシルアミノフェニルメタン(化合物NO.2)

イソプロピルアルコール29.3ml中に尿素1.6g、ジメチルアニリン26.7g、p-N,N-ジヘキシルアミノベンズアルデヒド29.0gを加えた後、9.5%硫酸11.2gを徐々に滴下する。90℃で30時間反応した後、水300ml中に加え20%水酸化ナトリウム43.6gでpH8~9に中和した。トルエン80mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール400mlより再結晶しビス(4-ジメチルアミノフェニル)-4-N,N-ジヘキシルアミノフェニルメタン26.9gを得た。

融点 62~63℃

 $\lambda_{\text{max}} = 608.2 \text{ nm}$

実施例 3

ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-(2-メチル-4-N-エチル-N-β-エトキシエチルアミノフェニル)メタン
(化合物NO.4)

イソプロピルアルコール29.3ml中に尿素1.6g、ジメチルアニリン26.7g、2-メチル-4-N-エチル-N-β-エトキシエチルアミノベンズアルデヒド23.5gを加えた後、9.5%硫酸11.2gを徐々に滴下する。90℃で16時間反応した後、水300ml中に加え20%水酸化ナトリウム43.6gでpH8~9に中和した。トルエン80mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール400mlより再結晶しビス(4-ジメチルアミノフェニル)-(2-メチル-4-N-エチル-N-β-エトキシエチルアミノフェニル)メタン10.2gを得た。

融点 176.7~178.0℃

 $\lambda_{\text{max}} = 606.9 \text{ nm}$

実施例 4

4-ジメチルアミノフェニル-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン(化合物NO.6)

イソプロピルアルコール17.8ml中に尿素1.6g、ジエチルアニリン31.2g、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド14.9gを加えた後、過塩酸46.1gを徐々に滴下する。90℃で10時間反応した後、水300ml中に加え20%水酸化ナトリウム88.4gでpH8~9に中和した。トルエン80mlで抽出した後、トルエン溶液を水蒸気蒸留し生成物をエタノール300mlより再結晶し4-ジメチルアミノフェニル-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン23.1gを得た。

融点 101.2~104.9℃

 $\lambda_{\text{max}} = 607.4 \text{ nm}$

次に本発明の新規ロイコトリアリールメタン化合物の使用例について示す。

使用例 1~4

種々のロイコトリアリールメタン化合物を含み、他の成分は共通の次の様な感光液を調整した。

比較例としてロイコ化合物にロイコクリスタルバイオレットを用いた以外は同一組成の感光液を作製した。

ポリスチレン	1.00 g
フェニルトリプロモメチルスルホン	1.26 g
4, 4'-ジエチルアミノ	
ベンゾフェノン	0.35 g
トルエン	300 ml
M.E.K	70.0 ml
ロイコトリアリールメタン	2.0 g

上記感光液を23g/個の割合でマイラーフィルム上に塗布し乾燥する。ネガパターンを通して真空焼拂で5分間露光すると黒色のパターンが得られた。露光部及び未露光部の反射濃度及びその差を表に示す。(マクベス反射濃度計RD-514・レッドフィルターにて測定)

発色色相は比較例のロイコクリスタルバイオレットとほぼ同じで、コントラストの良好なパターンが得られた。

特開平2-58573 (4)

使用 例	ロイコ 化合物	露光部	未露光部	コントラスト
1	化合物 N0.1	1.45	0.10	1.35
2	化合物 N0.2	1.40	0.09	1.31
3	化合物 N0.4	1.38	0.08	1.30
4	化合物 N0.6	1.40	0.09	1.31

れており、バインダーに対する相容性も良好であ
った。

保土谷化学工業株式会社

比較 N0.99396

例 1 バイオレット 1.28 0.13 1.15

次にトルエンに対するロイコトリアリールメタ
シの溶解度を示す。

溶解度

化合物N.O. トルエンg / 100ml (20℃)

1	100 <
2	100 <
4	7.7
6	5.0

ロイコクリスタル

バイオレット 6.3

要からわかるように本発明の新規ロイコトリア
ールメタン化合物はトルエンに対する溶解度が優